

29.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月30日

出願番号
Application Number: 特願2002-321814
[ST. 10/C]: [JP2002-321814]

出願人
Applicant(s): 日本ケミコン株式会社

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

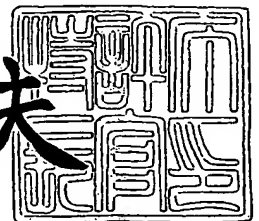
PCT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KU0127

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/24

【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅 1 丁目 1 6 7 番地の 1 日本ケミコン株式会社内

【氏名】 山田 篤

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅 1 丁目 1 6 7 番地の 1 日本ケミコン株式会社内

【氏名】 阿部 克己

【特許出願人】

【識別番号】 000228578

【氏名又は名称】 日本ケミコン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081961

【弁理士】

【氏名又は名称】 木内 光春

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013538

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極体と固体電解質からなる固体電解コンデンサの製造方法において、

前記固体電解質を形成した素子を、ポリイミドシリコン溶液に浸漬して、電子をブロックする皮膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、重合性モノマーと酸化剤とを含浸して導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記コンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬して、電子をブロックする皮膜を形成し、その後に前記導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】 前記ポリイミドシリコン溶液の濃度が 0.05 wt%～10 wt%であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】 前記重合性モノマーが、チオフェン誘導体であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】 前記チオフェン誘導体が、3,4-エチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする請求項 4 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐圧の向上とリフロー後の LC 変動の抑制を可能とした固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

タンタルあるいはアルミニウム等のような弁作用を有する金属を利用した電解コンデンサは、陽極側対向電極としての弁作用金属を焼結体あるいはエッチング箔等の形状にして誘電体を拡面化することにより、小型で大きな容量を得ることができることから、広く一般に用いられている。特に、電解質に固体電解質を用いた固体電解コンデンサは、小型、大容量、低等価直列抵抗であることに加えて、チップ化しやすく、表面実装に適している等の特質を備えていることから、電子機器の小型化、高機能化、低コスト化に欠かせないものとなっている。

【0003】

この種の固体電解コンデンサにおいて、小型、大容量用途としては、一般に、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔と陰極箔をセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウム等の金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有している。なお、陽極材料としては、アルミニウムを初めとしてタンタル、ニオブ、チタン等が使用され、陰極材料には、陽極材料と同種の金属が用いられる。

【0004】

また、固体電解コンデンサに用いられる固体電解質としては、二酸化マンガンの7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 錯体が知られているが、近年、反応速度が緩やかで、かつ陽極電極の酸化皮膜層との密着性に優れたポリエチレンジオキシチオフェン (以下、PEDTと記す) 等の導電性ポリマーに着目した技術 (特許文献1参照) が存在している。

【0005】

このような巻回型のコンデンサ素子にPEDT等の導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成するタイプの固体電解コンデンサは、以下のようにして作製される。まず、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔の表面を塩化物水溶液中での電気化学的なエッチング処理により粗面化して、多数のエッチングピットを形成した後、ホウ酸アンモニウム等の水溶液中で電圧を印加して誘電体となる酸化皮膜層を形成する (化成)。陽極箔と同様に、陰極箔もアルミニウム等の弁作用金属からなるが、その表面にはエッチング処理を施すのみである。

【0006】

このようにして表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔とエッチングピットのみが形成された陰極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成する。続いて、修復化成を施したコンデンサ素子に、3,4-エチレンジオキシチオフエン（以下、EDTと記す）等の重合性モノマーと酸化剤溶液をそれぞれ吐出し、あるいは両者の混合液に浸漬して、コンデンサ素子内で重合反応を促進し、PEDT等の導電性ポリマーからなる固体電解質層を生成する。その後、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納し、ケースの開口部を封ロゴムで封止して固体電解コンデンサを作成する。

【0007】

【特許文献1】

特開平2-15611号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年、上述したような固体電解コンデンサが車載用として用いられるようになってきている。通常、車載用回路の駆動電圧は12Vであり、固体電解コンデンサには25Vの高耐電圧が要求される。

【0009】

従来、このような高耐電圧品を得るために以下のような方法が用いられてきた。すなわち、16WVまでは箔Vfsを上げることにより耐圧は向上してきたが、20W以上においては、箔Vfsに依存した形によっては、ショートが多発するため、耐圧の向上は困難であった。そこで、本発明者等はこの点について検討した結果、酸化剤の箔へのアタックと、ポリマー耐圧自体の限界（平均で20V程度）であるためと推定された。そこで、モノマーと酸化剤の配合比を変える方法や、セパレーターを改良することで、20Wと25Wの製品化に成功した。

【0010】

しかしながら、上記のような方法を用いても、近年、開発要求が高まっている30W、35Wの実現は困難であった。

なお、このような問題点は、重合性モノマーとしてEDTを用いた場合に限ら

ず、他のチオフェン誘導体、ピロール、アニリン等を用いた場合にも同様に生じていた。

【0011】

本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、耐圧の向上とリフロー後のLC変動の抑制を可能とした固体電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく、固体電解コンデンサの耐圧の向上とリフロー後のLC変動の抑制を図るべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明者等は電気伝導機構に着目し、導電性ポリマー等の固体電解質における電気伝導について検討した。

【0013】

一般に、電子放出は、電子のトンネル電子と電位障壁の飛び越え（皮膜の破損に依存しない電子の飛び越し）の2種類に大別されるが、固体電解コンデンサにおける漏れ電流は、ショート状態ではない、電位障壁の飛び越しによるものと考えられる。

【0014】

また、リフロー後のLCの上昇の原因としては、ガス発生によるリフロー中の機械的なストレス（物理的ストレス）と、化学ストレス（酸化剤の攻撃や電子の飛び越しなど）が考えられる。

【0015】

すなわち、固体電解コンデンサの高耐圧化において、ショートは電子が増大して、なだれ状態となって、トンネル状態になることであり、リフローでのLCの上昇においては、絶縁破壊によらない、電子の飛び越しによるもので、両者において共通することは電子である。従って、電子をブロッキングすることで、電位障壁の飛び越しを抑制し、高耐圧化、リフローでのLCの上昇の抑制を実現することができると考えられる。

【0016】

これらの知見に基づいて、本発明者等は、電位障壁の飛び越えを防ぐことができる手段について種々検討を重ね、ポリイミドシリコンを用いることにより、製品の耐圧向上、リフロー後のLC上昇を抑制することができることが判明した。

【0017】

(固体電解コンデンサの製造方法)

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は以下の通りである。すなわち、表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に修復化成を施す。その後、このコンデンサ素子をポリイミドシリコンの10wt%以下、好ましくは1.5～9wt%、さらに好ましくは5～8wt%のケトン系溶媒に溶解した溶液に浸漬し、引き上げた後、40～100℃で溶媒を蒸発させ、その後、150～200℃で熱処理した。濃度がこの範囲未満では耐圧が十分ではなく、この範囲を超えると静電容量が低下する。

続いて、このコンデンサ素子を重合性モノマーと酸化剤の混合液に浸漬し、コンデンサ素子内で導電性ポリマーの重合反応を発生させ、固体電解質層を形成する。そして、このコンデンサ素子を外装ケースに収納し、開口端部を封ロゴムで封止し、固体電解コンデンサを形成する。

【0018】

(ポリイミドシリコン)

ポリイミドシリコンを溶解する溶媒としては、ポリイミドシリコンの溶解性の良好なケトン系溶媒が好ましく、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

また、ポリイミドシリコンの濃度は、10wt%以下、好ましくは1.5～9wt%、さらに好ましくは5～8wt%である。

【0019】

(EDT及び酸化剤)

重合性モノマーとしてEDTを用いた場合、コンデンサ素子に含浸するEDTとしては、EDTモノマーを用いることができるが、EDTと揮発性溶媒とを1

: 0 ~ 1 : 3 の体積比で混合したモノマー溶液を用いることもできる。

前記揮発性溶媒としては、ペンタン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ギ酸エチル等のエステル類、アセトン等のケトン類、メタノール等のアルコール類、アセトニトリル等の窒素化合物等を用いることができるが、なかでも、メタノール、エタノール、アセトン等が好ましい。

【 0 0 2 0 】

また、酸化剤としては、エタノールに溶解したパラトルエンスルホン酸第二鉄、過ヨウ素酸もしくはヨウ素酸の水溶液を用いることができ、酸化剤の溶媒に対する濃度は 4 0 ~ 6 5 w t % が好ましく、4 5 ~ 5 7 w t % がより好ましい。酸化剤の溶媒に対する濃度が高い程、E S R は低減する。なお、酸化剤の溶媒としては、上記モノマー溶液に用いた揮発性溶媒を用いることができ、なかでもエタノールが好適である。酸化剤の溶媒としてエタノールが好適であるのは、蒸気圧が低いため蒸発しやすく、残存する量が少ないためであると考えられる。

【 0 0 2 1 】

(修復化成の化成液)

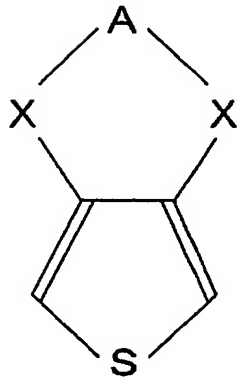
修復化成の化成液としては、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸系の化成液、ホウ酸アンモニウム等のホウ酸系の化成液、アジピン酸アンモニウム等のアジピン酸系の化成液を用いることができるが、なかでも、リン酸二水素アンモニウムを用いることが望ましい。また、浸漬時間は、5 ~ 1 2 0 分が望ましい。

【 0 0 2 2 】

(他の重合性モノマー)

本発明に用いられる重合性モノマーとしては、上記 E D T の他に、E D T 以外のチオフェン誘導体、アニリン、ピロール、フラン、アセチレンまたはそれらの誘導体であって、所定の酸化剤により酸化重合され、導電性ポリマーを形成するものであれば適用することができる。なお、チオフェン誘導体としては、下記の構造式のものを用いることができる。

【化1】



XはO又はS

XがOのとき、Aはアルキレン、又はポリオキシアルキレン

Xの少なくとも一方がSのとき:

Aはアルキレン、ポリオキシアルキレン、
置換アルキレン、置換ポリオキシアルキレン

ここで、置換基はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基

【0023】

(作用・効果)

本発明の構成で、耐電圧の向上とリフロー後のLC変動の抑制効果が得られる理由は、以下の通りと考えられる。

すなわち、修復化成後にコンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬することにより、酸化皮膜の表面に上記電子の飛び越えを防ぐ皮膜（以下、電子ブロック層という）が形成されることが考えられる。

【0024】

そして、この電子ブロック層により、耐圧が上昇し、酸化剤の箔へのアタックを防止することができ、初期のLCが低減される。また、タブコートも行え、リフローでのLCの上昇抑制効果が得られる。さらに、静電容量、ESRに影響をあまり与えにくく、この電子ブロック層の膜厚をコントロールすることにより、耐電圧もコントロールできると考えられる。また、現在用いられている箔のVFを下げるができることから、固体電解コンデンサの小型化、容量UP等に効

果を発揮する。

【0025】

【実施例】

続いて、以下のようにして製造した実施例及び従来例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

【0026】

(実施例1)

表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔に電極引き出し手段を接続し、両電極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成した。そして、このコンデンサ素子をリン酸二水素アンモニウム水溶液に40分間浸漬して、修復化成を行った。その後、このコンデンサ素子をポリイミドシリコンの2wt%シクロヘキサノン溶液に浸漬し、引き上げた後、170℃で1時間熱処理した。

続いて、所定の容器に、EDTとp-トルエンスルホン酸第二鉄の40wt%ブタノール溶液を、その重量比が1:3となるように注入して混合液を調製し、コンデンサ素子を上記混合液に10秒間浸漬してコンデンサ素子にEDTと酸化剤を含浸した。そして、このコンデンサ素子を120℃の恒温槽内に1時間放置して、コンデンサ素子内でPEDTの重合反応を発生させ、固体電解質層を形成した。その後、このコンデンサ素子を有底筒状のアルミニウムケースに収納し、封口ゴムで封止し、固体電解コンデンサを形成した。

【0027】

(実施例2)

コンデンサ素子をポリイミドシリコンの6wt%シクロヘキサノン溶液に浸漬し、引き上げた後、170℃で1時間熱処理した。その他は、実施例1と同様の条件及び工程で固体電解コンデンサを作成した。

【0028】

(実施例3)

コンデンサ素子をポリイミドシリコンの10wt%シクロヘキサノン溶液に浸漬し、引き上げた後、170℃で1時間熱処理した。その他は、実施例1と同様の条件及び工程で固体電解コンデンサを作成した。

【0029】

(従来例)

コンデンサ素子をポリイミドシリコンのシクロヘキサノン溶液に浸漬することなく、実施例1と同様の条件及び工程で固体電解コンデンサを作成した。

【0030】

[比較結果1]

上記の方法により得られた実施例2及び従来例について、リフロー前後の耐圧の変化について調べたところ、図1に示すような結果が得られた。図1から分かるように、リフロー後の耐圧も向上している。

【0031】

[比較結果2]

上記の方法により得られた実施例1～3及び従来例について、ポリイミドシリコンの濃度と初期容量の減少率を調べたところ、図2に示すような結果が得られた。なお、初期容量の減少率はブランク（従来例）に対する百分率で示した。

また、上記の方法により得られた実施例1～3について、ポリイミドシリコンの濃度とESRの関係を調べたところ、図3に示すような結果が得られた。

【0032】

ここで、静電容量特性も必要な場合には、ポリイミドシリコンを1.5～8wt%の範囲で用いれば良く、静電容量特性が重要でない場合には、ポリイミドシリコンを5～9wt%の範囲で用いれば、耐圧が高いので好適である。

【0033】

[比較結果3]

上記の方法により得られた実施例2、実施例3及び従来例について、ポリイミドシリコンの濃度とリフロー前後のLCの挙動について調べたところ、図4に示すような結果が得られた。なお、リフローの条件は、ピーク温度250℃、230℃以上の滞留時間は40秒とした。また、図中、「初期」とあるのは初期特性であり、「1回」とあるのは、上記のリフロー試験を1回行った後のLCの値、「2回」とあるのは、その後さらにもう1回リフロー試験を行った後のLCの値を示したものである。

【0034】

図4から分かるように、リフロー後の漏れ電流も向上している。ここで、6wt%の漏れ電流は、2wt%に比べて10 μ A以下に抑えられており、より良好な特性を得ている。

【0035】

[比較結果4]

上記の方法により得られた実施例1～3及び従来例について、電気的特性を調べたところ、表1に示したような結果が得られた。

【表1】

	添加量 (wt%)	初期特性		Δ Cap(%)	LC(μ A)	
		耐圧(V)	ESR(m Ω)		初期	リフロー後
実施例1	2.0	66	25.0	0	0.1	5
実施例2	6.0	74	26.0	-18	0.1	0.9
実施例3	10.0	75	26.5	-30	0.1	0.9
従来例	—	58	25.0	0	0.5	150

【0036】

表1から明らかなように、修復化成後にコンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬した実施例1～3においては、いずれも従来例に比べて耐圧は向上し、リフロー後のLCは、大幅に低減された。

【0037】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、修復化成後にコンデンサ素子をポリイミドシリコン溶液に浸漬することにより、耐圧の向上とリフロー後のLC変動の抑制を可能とした固体電解コンデンサの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明品と従来例の耐圧を比較した図

【図 2】

添加したポリイミドシリコンの濃度と容量の関係を示す図

【図 3】

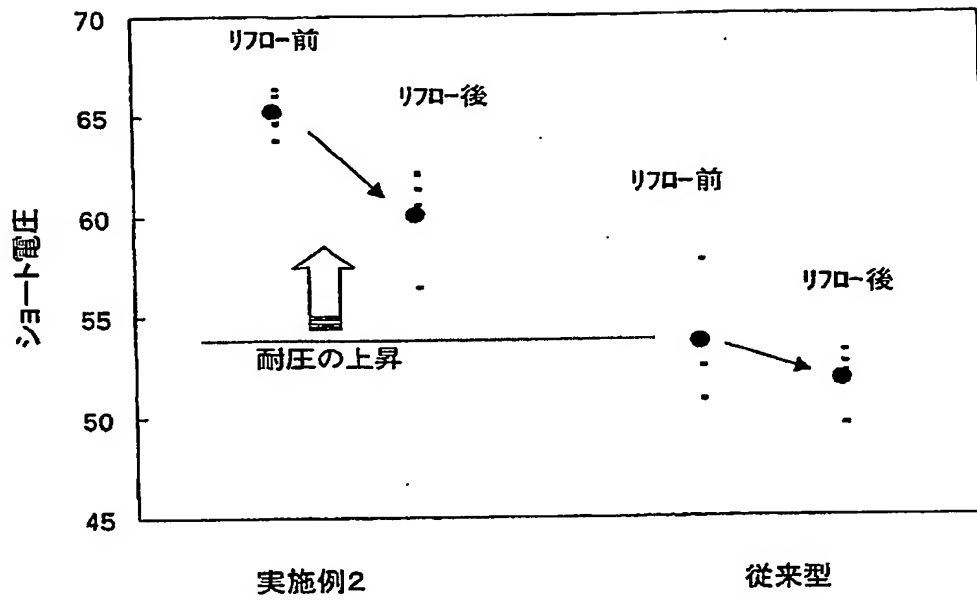
添加したポリイミドシリコン濃度と E S R の関係を示す図

【図 4】

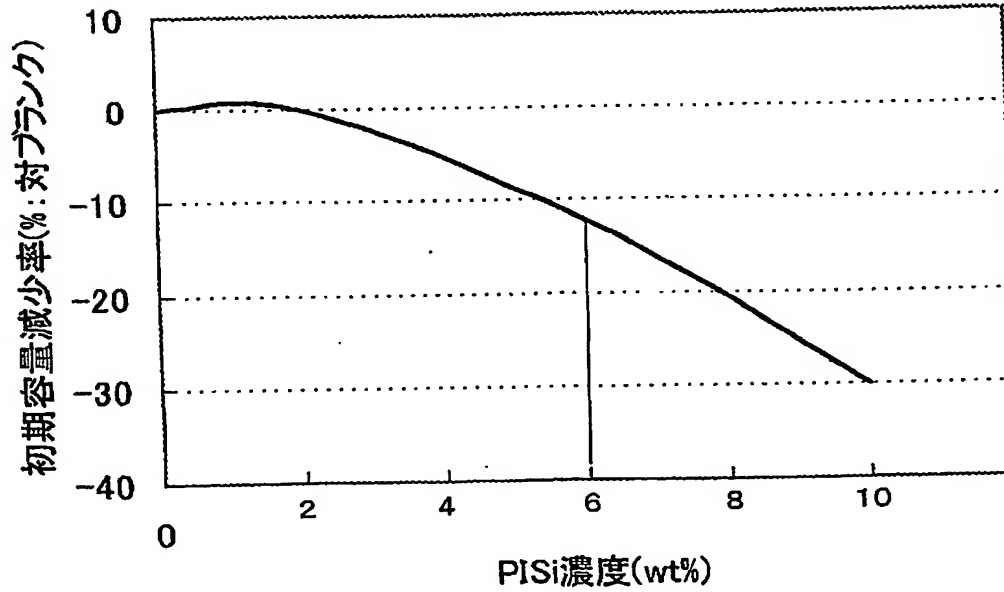
添加したポリイミドシリコンの濃度とリフロー前後の L C の挙動を示す図

【書類名】 図面

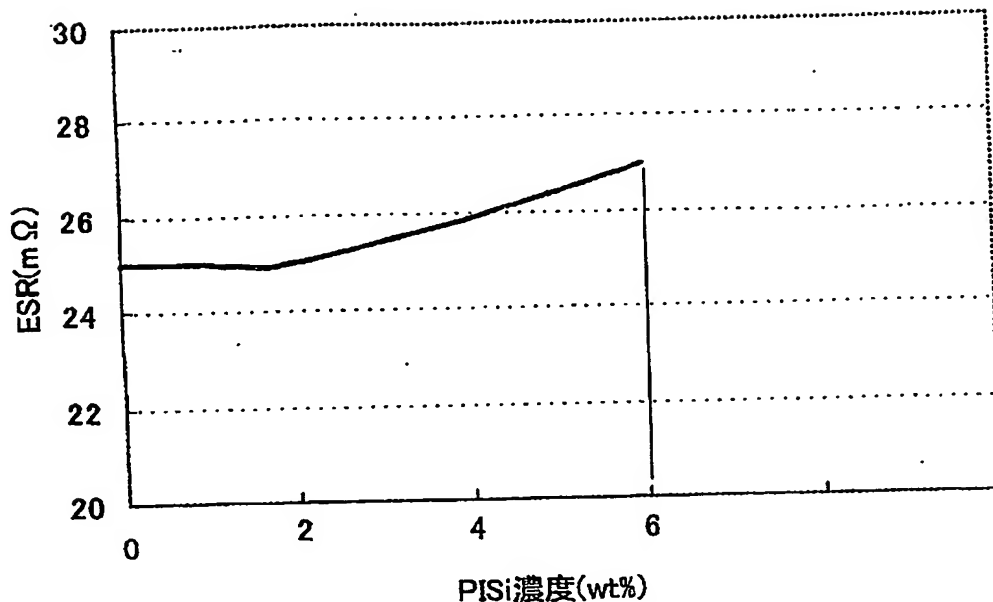
【図1】



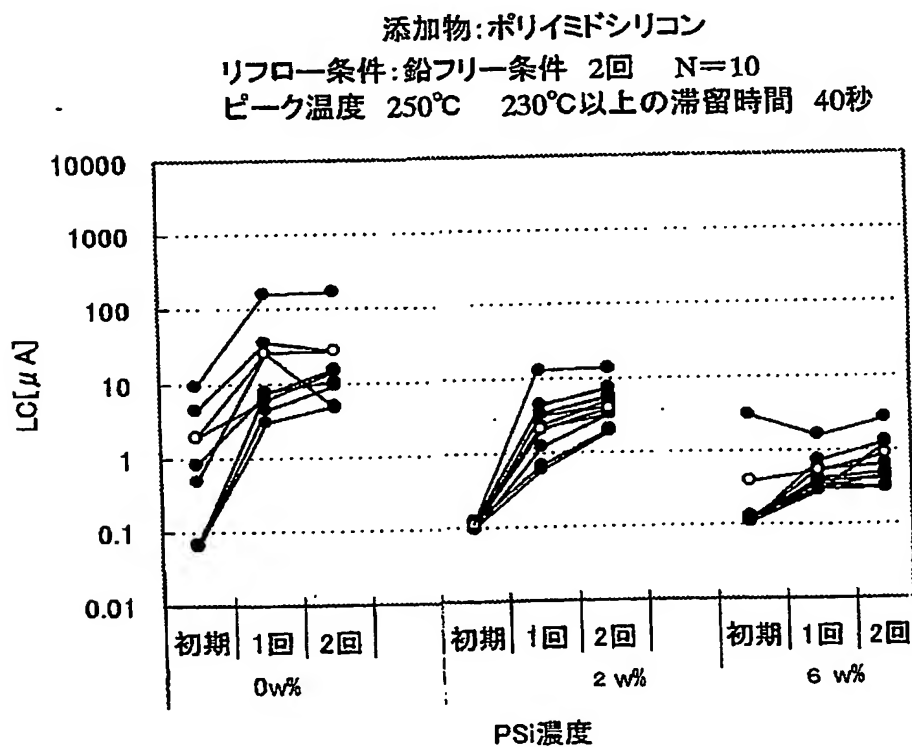
【図2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐圧の向上とリフロー後のLC変動の抑制を可能とした固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に修復化成を施す。その後、このコンデンサ素子をポリイミドシリコンの10wt%以下、好ましくは1.5～9wt%、さらに好ましくは5～8wt%のケトン系溶媒に溶解した溶液に浸漬し、引き上げた後、40～100℃で溶媒を蒸発させ、その後、150～200℃で熱処理した。続いて、このコンデンサ素子を重合性モノマーと酸化剤の混合液に浸漬し、コンデンサ素子内で導電性ポリマーの重合反応を発生させ、固体電解質層を形成する。そして、このコンデンサ素子を外装ケースに収納し、開口端部を封ロゴムで封止し、固体電解コンデンサを形成する。

特願 2 0 0 2 - 3 2 1 8 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 8 5 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都青梅市東青梅 1 丁目 1 6 7 番地の 1

氏 名

日本ケミコン株式会社